

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2000年12月14日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 00/74913 A1

(51) 国際特許分類?:

B29B 17/00, C08J 11/10

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/03712

(22) 国際出願日:

2000年6月7日(07.06.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/161079

1999年6月8日 (08.06.1999)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会 社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知

郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 Aichi (JP). 豊 田合成株式会社 (TOYODA GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒452-8564 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1番地 Aichi (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 7 471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

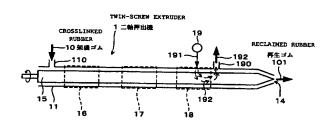
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松下光正 (MAT-SUSHITA, Mitsumasa) [JP/JP]. 毛利 誠 (MSURI, Makoto) [JP/JP]. 岡本浩孝 (OKAMOTO, Hirotaka) [JP/JP]. 福森健三 (FUKUMORI, Kerzo) [JP/JP]. 佐藤 紀夫 (SATO, Norio) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡 長久手町大字長漱字横道 41番地の1 株式会社 豊田 中央研究所内 Aichi (JP). 吉田 微 (YOSHIDA, Torya) [JP/JP]; 〒467-0008 愛知県名古屋市瑞穂区村上町2-11 Aichi (JP). 福田政仁 (FUKUTA, Masahité) [JP/JP]; 〒 462-0015 愛知県名古屋市北区中味鋺3丁目916 102号

/続葉有/

(54) Title: METHOD OF RECLAIMING CROSSLINKED RUBBER AND MOLDED ARTICLE OF RECLAIMED RUBBER

(54) 発明の名称: 架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品



(57) Abstract: A method of crosslinked-rubber reclamation which is less apt to cause a quality deterioration by the generation of a decomposition product. The method comprises: incorporating a degassing carrier into a crosslinked rubber (10) in a reclamation step in which a shear force is applied to the crosslinked rubber (10) to reclaim it and/or in a later step; and removing the degassing carrier together with a decomposition product which has generated in the crosslinked rubber (10). The molded article is produced by crosslinking again the reclaimed rubber thus-obtained.

(57) 要約:

本発明は、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架橋ゴムの再 生方法及び再生ゴム成形品を提供することを目的とする。

本発明は、架橋ゴム10に剪断力を加えて再生する再生工程または/及び 以後の工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架 橋ゴム10における分解生成物を除去する。また、これにより得られた再生 ゴムを再架橋することにより作製された再生ゴム成形品である。



WO 00/74913 A1



Aichi (JP). 本多秀亘 (HONDA, Hidenoby) [JP/JP]; 〒491-0037 愛知県一宮市貴船2丁目12の13 807号 Aichi (JP). 中島克巴 (NAKASHIMA, Katsumi) [JP/JP]; 〒 (19). 中國死已 (IVARASHIVIA, Nasumi) [27-24], (84) 指定国 (広 491-0135 愛知県一宮市光明寺字北道手269-4 Aichi (JP). 渡辺 有 (WATANABE, Tamotsu) [JP/JP]; 〒 492-8268 愛知県稲沢市朝府町6-17 Aichi (JP). 鈴木康 (SUZUKI, Yasuyuki) [JP/JP]. 大脇雅夫 (OWAKI, 添付公開書類: Masao) [JP/JP]; 〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士 高橋祥泰, 外(TAKAHASHI, Yoshiyasu et al. et al.); 〒450-0002 愛知県名古屋市中 村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

- (81) 指定国 (国内): CA, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

明細書

架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品

5 技術分野

本発明は、架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品に関する。

背景技術

従来,タイヤ廃材等のゴム成形品の廃棄物,ゴム成形品の製造工程におい 10 て生じる端材,不良品等に熱と剪断力とを加えて再生ゴムとなす再生方法が 知られている。

熱と剪断力とが架橋ゴムを構成するゴム分子間の架橋点を切断するため, 上記再生方法によれば未架橋と似た状態の再生ゴムが得られる。

このような再生ゴムを単独で再架橋する,または/及び再生ゴムと新品の 15 未架橋ゴムとを混合して再架橋することで再生ゴム成形品となり,架橋ゴム がリサイクルできる。

ところである種の架橋ゴムは再生中に分解生成物が発生し、該分解生成物により品質低下等が発生することがある。そして、従来の再生方法では分解生成物による問題に対処することが困難であった。

- 20 具体的に説明すると、ある種の架橋ゴムは再生中に臭気ガスが発生するものがある。このような架橋ゴムを再生する場合には、例えば(1)特開平6-210633号のように、臭気ガスを燃焼式脱臭装置で燃焼脱臭して外気に放出する方法が提示されている。また、(2)特願平9-308951号のように、臭気ガスや再生ゴム中の臭気成分を加熱炉を用いた加熱で連続的に
- 25 除去する方法が提示されている。

しかし、(1)法では再生中に外気に放出された臭気ガスを除去することは

できても、再生ゴム中に残存した臭気ガスを除去することができなかった。 このため、再生ゴムを再架橋する際に臭気が発生したり、再架橋された再生 ゴム成形品に臭気が発生する等の問題があった。

また(2)法でも臭気ガスの除去が不充分であり、特に密閉された空間(例 えば室内等)で使用する製品に使用可能な再生ゴムを得ることは困難な場合 があった。また、加熱炉を利用するため、熱により変質し易い架橋ゴムに対 する適用は困難であった。

また、上記とは異なる具体例として、ある種の架橋ゴムは再生中に生成した分解生成物と再生途中にある架橋ゴムとが再反応し、再生ゴムの品質が低でする。また、分解生成物が早期架橋の原因となり、スコーチ特性の低下、保存安定性の低下を発生させることがある。

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品を 提供しようとするものである。

15

20

25

5

発明の開示

本発明は、架橋ゴムに剪断力を加えて再生する再生工程または/及び以後の工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去することを特徴とする架橋ゴムの再生方法にある。

本発明において最も注目すべきことは, 導入した脱揮キャリアーと共に分 解生成物を除去することにある。

これにより、分解生成物が除去され、再生途中の架橋ゴムや再生ゴムに分解生成物が残留し難くなる。よって、分解生成物による再生ゴムの品質低下や分解生成物による架橋ゴムの再生の阻害を防止することができる。

以上のごとく、本発明によれば、分解生成物の発生による品質の低下が発

生し難い架橋ゴムの再生方法を提供することができる。

上記脱揮キャリアーの導入及び脱揮キャリアーと共に分解生成物を除去するプロセスは架橋ゴムの再生途中で行なうことが好ましい(実施形態例6参 照)。これにより本発明の効果を確実に得ることができる。

5 後述するごとく架橋ゴムに剪断力を加えることで架橋点の切断が始まるが、 分解生成物も架橋点の切断と略同時期に発生する。よって、分解生成物が未 だ発生していない時期、架橋ゴムの架橋点の切断が始まる前に脱揮キャリア 一の導入と除去(脱揮処理)を行なっても本発明の効果は得られない。その ため、後述の可塑化工程及び/又は混練工程よりも後の工程で行う必要があ 10 る。また、脱揮処理を繰り返してもよい。

上記分解生成物としては、例えば臭気成分が挙げられる。

架橋ゴムの中には再生中に臭気ガスが発生するものがある。このような架橋ゴムは上述したごとく従来方法では除去困難だった。本発明にかかる再生方法を適用することで、臭気成分を除去できるため、再生時や得られた再生ゴムを再架橋して再生ゴム成形品を得る(ロール精練等)際の作業環境を改善することができる。

また,再生ゴムを再生ゴム成形品とした場合,該再生ゴム成形品の臭気を 低減することができ,製品価値を高めることができる。

また,再生ゴム成形品において,再生ゴムの配合割合を増大することがで20 き,リサイクル効率を高めることができる。

また,再生ゴムの加工性が高まり,架橋特性の向上を図ることができる。 また,再生ゴムより得た再生ゴム成形品の力学的特性の向上を図ることがで きる。また,再生そのものを促進することもできる。

上述のような臭気ガスが発生する架橋ゴムとしては、硫黄加硫のEPDM 25 (エチレンプロピレンジエンターポリマー), NR/SBR (天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとのブレンドゴム), SBR (スチレンブタジエンゴム),

10

15

20

25

NBR (アクリロニトリルブタジエンゴム) 等が挙げられる。

上述したごとき臭気ガスが発生する架橋ゴムの再生の際に、消臭剤を添加 してもよい。これにより、一層臭気ガスの低減を図ることができる。なお、 この場合の消臭剤としては、バニリン、リグニン等の香料、活性炭、セピオ ライト等の消臭剤等を用いることができる。

この他, 分解生成物としてアミン化合物が発生するアクリルゴム等を本発明にかかる製造方法にて再生することができる。

上記脱揮キャリアーの添加量は架橋ゴム100重量部に対し、0.02~20重量部とすることが好ましい。これにより分解生成物を確実に除去することができる。0.02重量部未満である場合には効果が得難く、20重量部を越えた場合は脱揮キャリアーの揮発量が増大し、安定した架橋ゴムの再生が困難となるおそれがある。また、脱揮キャリアーの除去が不完全となり、多量の脱揮キャリアーが残存してしまうおそれがある。より好ましい下限は0.1重量部、更に好ましくは0.5重量部である。また、より好ましい上限は7重量部である。

上記脱揮キャリアーと共に分解生成物を除去する工程は,加熱脱揮,減圧 脱揮,溶剤洗浄,バブリングより選択される手法を単独,または複合して利 用することが好ましい。

上記加熱脱揮とは、分解生成物を気化させて除去させる方法、上記減圧脱 揮とは、減圧により分解生成物の気化を促進させて除去する方法、上記溶剤 洗浄とは、分解生成物を溶解除去する方法、上記バブリングとは、分解生成 物の気化面積を増加させて除去を促進する方法である。

上記脱揮キャリアーとして低沸点化合物を用いると共に、分解生成物を脱揮キャリアーと共に除去する工程を減圧脱揮とすることが好ましい。これにより、特に分解生成物が臭気成分である場合に、減圧により臭気成分と低沸点化合物の気化が促進され、効率よい分解生成物の除去が実現できる。

25

特に分解生成物が臭気成分である場合、上記脱揮キャリアーによる処理により、分解生成物を脱揮キャリアー導入前の1/2以下となるようにすることが好ましい。より望ましくは1/3以下、更に望ましくは1/10以下である。

5 これにより、再生ゴムを再生ゴム成形品等とする際の作業環境を改善することができる。また、再生ゴムを後述するごとき再生ゴム成形品とした場合、該再生ゴム成形品の臭気を低減することができ、製品価値を高めることができる。

特に臭気成分が硫黄化合物や窒素化合物である場合には、脱揮キャリアー 10 導入前の1/3以下となるように脱揮を行なうことが好ましい。更に好まし くは1/20以下となるように脱揮を行なうことがよい。

上記架橋ゴムに剪断力を加えて再生する再生工程と、脱揮キャリアーと共 に分解生成物を除去する工程とは連続的に行なうことが好ましい。これによ り効率的な架橋ゴムの再生が実現できる。

15 次に、架橋ゴムに剪断力を加えて再生する再生工程について説明する。

この再生工程は予熱工程,可塑化工程,混練工程よりなり,上記予熱工程は架橋点が切断される温度まで架橋ゴムが加熱される工程,上記可塑化工程は架橋ゴムにおける架橋点の切断が始まり,架橋ゴムが軟化し始める工程,混練工程は架橋点が切断され,ゴム分子がばらばらとなって混じりあう工程である。

上記可塑化工程の剪断力は1~100MPaであることが好ましい。これにより確実に架橋ゴムの再生を行うことができる。剪断力が1MPa未満である場合には、剪断力が小さすぎて、架橋点の切断の促進を充分に実行できず、再生の効率が低下するおそれがある。一方、100MPaよりも大である場合には、剪断力が架橋点だけでなくゴム分子の主鎖の切断を進行させてしまうため、再生ゴムの物性低下のおそれがある。より好ましい可塑化工程

25

の剪断力の上限は15MPaである。

上記再生工程は、100~520℃で行うことが好ましい。主鎖の切断を 抑制しつつ、架橋点の切断を行うためである。

更に、上記可塑化工程において、架橋ゴムの温度が100~520℃であることが好ましい。これにより確実に架橋ゴムの再生を行うことができる。温度が100℃未満である場合には、架橋点の切断が充分進行しないおそれがある。また、520℃より高い場合には、主鎖の切断が進行してしまうため、再生ゴムの物性が低下するおそれがある。上記温度範囲の上限は450℃とすることがより好ましい。

10 再生工程においては、上記温度範囲となるように、必要に応じて加熱また は冷却をする。せん断による架橋ゴムの発熱量が少なければ加熱し、多すぎ る場合には冷却する。せん断による発熱量によって上記温度範囲になる場合 には、外部からの熱の授受(加熱または冷却)をする必要はない。

上記温度範囲のより最適な範囲は架橋ゴムの種類によって異なる。例えば、自動車用タイヤ等を再生する場合には、 $180 \sim 360$ \mathbb{C} が好ましい温度範囲となる。また、過酸化物架橋EPDM等を再生する場合には、220 \mathbb{C} \mathbb{C} 450 \mathbb{C} が好ましい温度範囲となる。

再生時の温度範囲の上限は再生時間によって異なり、短時間であれば温度 を高くする必要がある。

20 上記架橋ゴムの再生の工程は押出機を用いて行なうことが好ましい。これにより、架橋ゴムの再生を連続的に処理することができ、効率的な再生を実現できる。

押出機を利用することで、脱揮を押出機中において行なうことが可能となり、脱揮キャリアーと架橋ゴム、再生ゴムとの接触頻度を高めることができ、 効率よい再生と脱揮とを行なうことができる。

上記架橋ゴムが樹脂架橋ブチルゴムの場合には、本発明を使用することが

25

好ましい。

上記樹脂架橋ブチルゴムを従来方法で再生した場合は、再生中にフェノール樹脂等よりなる分解生成物が発生し、再生途中の樹脂架橋ブチルゴムと再反応するため、品質の低い再生ゴムしか得られなかった。

5 本発明にかかる再生方法によれば、樹脂架橋ブチルゴムの再生において、 分解生成物と再生途中の樹脂架橋ブチルゴムとの再反応による再生ゴムの品質の低下を防止できる。また、再生ゴムのスコーチ特性、保存安定性の低下 を防止することもできる。

上記脱揮キャリアーは、不活性ガス、水、アルコールより選ばれる少なく 10 とも1種であることが好ましい。これにより、本発明にかかる効果を確実に 得ることができる。

特に水を用いることで、水による架橋ゴムの分解の促進と分解生成物を更に加水分解して無害化する効果を得ることができる。また、水の洗浄効果や、気化によるバブリング効果からの気化面積の増大、水蒸気のキャリアーガスとしての効果を得ることができるため、分解生成物を効率よく除去することができる。また、水は安価であるため、コスト安である。

上記不活性ガスとしては、 N_2 、Ar, He, CO_2 等が挙げられる。

また、架橋ゴムに剪断力を加えて再生する再生工程または/及び以後の工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去することにより、再生ゴムを得、該再生ゴムを再架橋する、または該再生ゴムを熱可塑性樹脂と溶融ブレンドすることにより作製されたことを特徴とする再生ゴム成形品がある。

導入した脱揮キャリアーと共に分解生成物を除去することにより,分解生成物が除去され,再生途中の架橋ゴムや再生ゴムに分解生成物が残留し難くなる。よって,分解生成物による再生ゴムの品質低下が防止され,ひいては該再生ゴムを再架橋したり,熱可塑性樹脂と溶融ブレンドして作製した再生

ゴム成形品の品質低下を防止することができる。

その他詳細は上述の記載と同様である。

以上のごとく,本発明によれば,分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い再生ゴム成形品を提供することができる。

5 上記架橋ゴムが樹脂架橋ブチルゴムの場合には、本発明を使用することが 好ましい。

本発明によれば、樹脂架橋ブチルゴムの再生において、フェノール樹脂等の分解生成物と再生途中の樹脂架橋ブチルゴムとの再反応による再生ゴムの品質低下を防止することができる。また、再生ゴムのスコーチ特性、保存安定性の低下を防止することもできる。このため、保存安定性に優れ、成形加工性に優れた再生ゴム成形品を得ることができる。

上記再生ゴムの分解生成物量は、脱揮キャリアー導入前の1/2以下にしてあることが好ましい。これにより、分解生成物による品質低下を抑制することができる。

15

10

図面の簡単な説明

第1図は、実施形態例1における、架橋ゴムの再生に使用する二軸押出機 の構造を示す説明図、

第2図は、実施形態例4における、架橋ゴムの再生に使用する二軸押出機 20 の構造を示す説明図、

第3図は、実施形態例6における、架橋ゴムの再生に使用する二軸押出機 の構造を示す説明図。

第4図は、実施形態例8における、押出機の注入脱揮箇所をゼロとして作製された再生材の臭気ガスのガスクロマトー質量分析結果を示す線図、

25 第5図は、実施形態例8における、押出機の注入脱揮箇所を2箇所として 作製された再生材の臭気ガスのガスクロマトー質量分析結果を示す線図、 第6図は、実施形態例9における、脱臭回数と発生ガス量との関係図である。

発明を実施するための最良の形態

5 実施形態例1

10

20

本発明の実施形態例にかかる架橋ゴムの再生方法につき, 第1図を用いて 説明する。

本例の概略を説明すると、架橋ゴムに熱と剪断力とを加えて再生する工程 において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにお ける分解生成物を除去する。

本例では次のような二軸押出機を用いて架橋ゴムの再生を行う。

第1図に示すごとく、二軸押出機1はスクリュ15が内蔵されたシリンダ 11と、該シリンダ11に対し架橋ゴム10を導入する導入口110と、再 生ゴム101が導出される押出口14とが設けてある。

15 上記シリンダ11の途中にポンプ19が設けてあり、該ポンプ19よりも 押出口14側には脱揮ベント190が設けてある。また、上記ポンプ19に より脱揮キャリアーは後述する混練ゾーン18に対し導入される。

また、本例の脱揮キャリアーとしては水191を用い、脱揮ベント190 からは混練ゾーン18において気化した水蒸気192が分解生成物と共にシ リンダ外へ排出される。

架橋ゴム10の加熱は二軸押出機1の外部に設け、図示を略した加熱器により実行され、また剪断力の付与は二軸押出機1におけるスクリュ15が回転することにより行われる。なお、上記スクリュ15の回転速度や形状を適当に選ぶことにより剪断力の大きさ等を制御することができる。

25 次に上記二軸押出機1を用いた再生方法の詳細について説明する。 第1図に示すごとく,導入口110より粉砕した架橋ゴム10を導入する。 WO 00/74913

5

10

15

シリンダ11の内部は適当な温度に加熱されており、導入された架橋ゴム10はスクリュ15の回転により剪断力が付加されつつ徐々に押出口14の方向へ押し出され、移動する。架橋ゴム10は移動の過程で徐々に昇温される。これが予熱工程であり、同図における符号16にかかる領域が予熱工程が実現される予熱ゾーンとなる。

なお、上記予熱ゾーン16と以下に記載する可塑化ゾーン17との境界は はっきりと区別できない場合もある。

上記シリンダ11内を架橋ゴム10が進行するにつれて、徐々に架橋ゴム10の温度が上昇する。所定の温度に達した時点で、架橋ゴム10の架橋点の分解が始まる。これが可塑化工程であり、同図における符号17にかかる領域が可塑化工程が実現される可塑化ゾーンとなる。

可塑化された架橋ゴム10は更に進行しつつ剪断力が加えられ、充分に架橋ゴム10の架橋点が切断され、ゴム高分子がばらばらになって混じりあい、再生ゴム101となる。これが混練工程であり、同図における符号18にかかる領域が混練工程が実現される混練ゾーンとなる。

そして、上記混練ゾーン18に対しポンプ19から脱揮キャリアーとなる水191が導入される。混練工程において水191は気化して水蒸気192となり、架橋ゴム10の分解生成物と共に脱揮ベント190から外部に排出される。

20 最後に充分可塑化が進行し、殆ど分解生成物を含まない再生ゴム101が 押出口14から押し出される。

次に、本例の再生方法にかかる各種架橋ゴムの再生試験について、従来方法と比較して説明する。

使用した各種架橋ゴム及び再生条件について表1に記載した。

25 同表においてNR/SBR=7/3とは天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとが重量比7:3でブレンドされたブレンドゴムである。また、NR/S

BR=3/7も同様である。また、NBRはアクリロニトリルブタジエンゴムである。

上記試料1~6にかかる架橋ゴムを10ミリ以下に粉砕し、スクリュ径30ミリ、スクリュ長1200ミリの第1図に示すごとき二軸押出機に導入した。

そして,再生時のスクリュの回転数,再生時の可塑化工程の行われる可塑 化ゾーンの材料温度,可塑化工程での剪断力を表1に記載した。また,同表 の処理能力は時間あたりシリンダに導入される架橋ゴムの重量である。

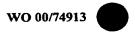
そして、表 2、表 3 に示すように脱揮の条件を適宜変更して架橋ゴムの再 10 生を行なった。表 2、表 3 にかかる脱揮の条件について説明すると、「脱揮な し」では第 1 図にかかる二軸押出機 1 においてポンプ 1 9 を停止させ、脱揮 ベント 1 9 0 をオープンして再生を行なった結果である。なお、本試験にお いて、脱揮なしの条件で得られた再生ゴムを比較基準とする。

また、「減圧脱揮」では、脱揮ベントからゲージ真空度20torrで減圧 15 して再生を行なった。脱揮キャリアーは使用しなかった。

また、「水注入」では、ポンプ19を作動させ、水191を注入した(架橋 ゴムに対する注入量は5wt%)。ただし、脱揮ベントはオープンして再生を 行なった。脱揮ベントはオープンされているが、減圧されていないため、注 入された水はシリンダ内で気化するが、外部には殆どでてこなかった。

20 また、「水注入脱揮」では、ポンプ19を作動させ、水191を注入し(注入量5wt%)、脱揮ベントから真空度20torrで減圧して再生を行なった。このため、注入された水191はシリンダ内で気化して水蒸気となり、脱揮ベントから外部へと排出された。

また,「熱脱揮160℃・2時間」「熱脱揮200℃・2時間」は脱揮なし 25 の条件で得られた再生ゴムを160℃または200℃の熱風炉に2時間放置 した。



以上の結果,得られた各再生ゴムの状態を観察し,結果について表2,表 3に記載した。

脱揮なしにより得られた各再生ゴムであるが、いずれも非常に臭気が強く、 得られた再生ゴムを再架橋して再生ゴム成形品とした場合、再架橋工程中に 臭気が充満し、作業環境が非常に悪化した。また、得られた再生ゴム成形品 からも非常に強い臭気が存在し、用途が非常に限られることが分かった。

減圧脱揮により得られた再生ゴムは外観は良好であり、また臭気も脱揮な しの条件で得られた再生ゴムよりは改善された。

しかし、臭気の低下量が少なく、実用的ではなかった。

10 水注入により得られた再生ゴムの外観は良好である。 臭気については脱揮 なしのものとあまり変わらず、実用性が薄かった。

水注入脱揮により得られた再生ゴムは外観が良好で、臭気も脱揮なしのものに比べて大きく改善した。この再生ゴムを再架橋して再生ゴム成形品とした場合、再架橋工程中の臭気もなく、得られた再生ゴム成形品にも殆ど臭気が感じられなかった(後述する実施形態例2参照)。

また、熱脱揮を施した場合は臭気が低下するものの、試料2,4,5,6 といった熱に弱いゴムについて表面が、硬く、脆くなるという状態に酸化劣 化した。このような状態にまで劣化した再生ゴムは再架橋した場合、表面品 質や力学的特性の低い再生ゴム成形品しか得られず、実用性に乏しい。

20 以上より知れるごとく、本例の再生方法によれば、脱揮キャリアーである 水が架橋ゴムの再生中に発生する分解生成物である臭気を除去することがで きる。よって、臭気による問題を防止することができる。

以上、本例によれば、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架 橋ゴムの再生方法を提供することができる。

No.	種類	材質	スクリュ回転数 (rom)	材料温度 (C)	処理能力 (kg/h)	剪断力
試料1	ガラスラン廃材	ソリッドEPDM	300	300	10	30
試料2	ウェザースリップ廃材	スポンジEPDM	300	300	10	30
試料3	ブラダー廃材	樹脂架橋ブチルゴム	300	280	10	30
試料4	大型タイヤ廃村	NR/SBR=7/3	200	200	10	20
武料5	乗用車タイヤ廃材	NR/SBR=3/7	400	220	10	40
試料6	カーペット裏打廃材	NBR	200	230	10	50

(表2)							
14	1×+#+	減圧	減圧脱揮	水	水注入	水注	水注入脱揮
.ovi	気件ぶり	外観	臭気	外観	臭気	外観	臭気
武料1	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料2	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料3	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料4	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料5	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料6	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下

(表3)

No.	熱脱揮(16	0℃・2時間)	熱脱揮(20	0℃・2時間)
110.	外観	臭気	外観	臭気
試料1	良好	僅かに低下	良好	少し低下
試料2	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下
試料3	良好	僅かに低下	良好	少し低下
試料4	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下
試料5	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下
試料6	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下

10

20

25

5

実施形態例2

本例は実施形態例1で作製した試料1にかかる再生ゴムの性能を脱揮なし、 水注入脱揮、熱脱揮の場合についてそれぞれ比較した。

各再生ゴムを200℃,30分加熱し,発生したガスをガスクロマトー質 15 量分析器を用いて分析した。ただし,ゴム中に含まれるオイル分の値を測定 結果から除いた。この結果を表4に記載した。

同表においてピーク数とは、検出成分の発生数で、検出ピークの総面積とは、検出ガスの発生量を示す値である。いずれの値も小さければ小さいほど 再生ゴムから発生したガスが少ないと考えられる。つまり、値が小さいほど 再生ゴムに含まれる臭気ガスの量が少なく、作業環境の改善、臭気の少ない 再生ゴム成形品が得られる。

そして、同表によれば、水注入脱揮による本発明にかかる再生ゴムの値が一番小さいことが分かった。また、熱脱揮についてもかなり臭気ガスを除去できることが分かった。ただし、上述した実施形態例1に示すごとく、熱に弱いゴムでは表面酸化が発生するため、長時間の熱脱揮は実用性に乏しい。

また、この測定の結果から、200℃、30分間加熱した場合のピーク数

や検出ピークの総面積を1/2とすることで大いに臭気が低減できることが 分かった。

(表4)

5

	ピーク数	検出ピークの総面積
脱揮なし	209	118.6
水注入脱揮	129	54.7
熱脱揮(200℃,0.5時間)	165	77.4
熱脱揮(200℃,1時間)	176	78.3
熱脱揮(200℃,2時間)	154	62.7
熱脱揮(200℃,4時間)	155	64.8

10

15

実施形態例3

本例は実施形態例1の試料1,2,4の架橋ゴムを実施形態例1の方法で再生し、得られた再生ゴムを架橋して再生ゴム成形品を作製し、その性能を評価するものである。

得られた再生ゴムに対し架橋剤を表5に記載するごとく添加し、試料1については再生ゴムのみで、試料2については再生ゴムと同成分の新品の未架橋ゴムを重量比で半々の割合で混合し、また試料4については同様に2:8の割合で混合し、同表に示すごとき条件で架橋した。

20 また、各再生ゴムは、脱揮なし、水注入脱揮、熱脱揮にて得られたものをそれぞれ使用した。

そして、再生ゴムの状態でのムーニー粘度及びキュラストメーターによる加硫特性をJIS K-6300の記載に準じて測定した。いずれも表6に記載した。

25 得られた再生ゴム成形品は、JIS K-6301に準じて、引張破断強 さと引張破断伸びを測定した。 また,再生ゴムを作製する工程中での臭気の発生具合は10人のオペレータによる官能評価の総合点で評価した。

官能評価の基準は、

- 5点... 短時間でも作業困難な不快臭,
- 5 4点... 短時間は作業可能な不快臭,
 - 3点... 長時間の作業可能な不快臭,
 - 2点... 作業に影響しない不快臭,
 - 1点... 不快と思わないが臭気を感じる,
 - 0点... 臭気を感じない,
- 10 である。この点数を合計したものが官能評価の総合点で、表6に記載した。また、得られた再生ゴム成形品の臭気を官能評価した。

表5によれば、水注入脱揮により、作業時の臭気及び再生ゴム成形品の臭気が改善することが分かる。また、水注入脱揮は加硫特性や機械特性に影響を及ぼさないが、熱脱揮は熱劣化し易いスポンジEPDMや大型タイヤの加硫特性や機械特性に悪影響を及ぼすことが分かった。

No.	種類	材質	ゴム成分100重量部に対する 架橋剤の添加量 (重量部)	再生ゴムの添加量 (重量部)	架橋条件
試料1	ガラスラン 廃村	ソリッド EPDM	硫黄(0.8), 酸化亜鉛(1.7), ステアリン酸(0.3), ノクセラーTT(0.67), ノクセラーM(0.17)	100	160°C · 20分
試料2	ウェザーストリップ 廃材	スポンジ EPDM	硫黄(0.8), 酸化亜鉛(1.7), ステアリン酸(0.3), ノクセラーTT(0.67), ノクセラーM(0.17)	50	160℃ 20分
試料4	大型タイヤ廃村	NR/SBR =7/3	硫黄(3), 酸化亜鉛(5), ステアリン酸(1), ノクセラーCZ-G(1.0)	. 20	141℃・20分

「ノクセラー」は大内新興化学の商品名である。

硫物の 臭気 残存 残存 残存 なり なれ なしな なって なしな なしな 工程中の 臭気の 官能評価 (総合点) 5 未測定 40 91 24 引張破断伸び 470 % 490 450 320 350 250 450 480 350 引援 破断強さ (MPa) 13.5 13.3 19.5 8.52 8.72 6.58 17.3 19.1 13 10 2.14/11.83(150°C) $1.95/6.35(170^{\circ}C)$ $2.03/5.53(170^{\circ}C)$ 1.62/6.24(170°C) 0.87/4.65(170°C) $1.85/9.52(150^{\circ}C)$ 0.58/2.63(170C) $0.52/2.54(170^{\circ}C)$ $1.73/9.76(150^{\circ}C)$ キュラスト; T10/T90(分) 15 ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C) 63 52 9 53 70 48 52 熱脱揮 (200℃・2時間) 熱脱揮 (200°C・2時間) 熱脱揮 (200℃・2時間) 水注入脱揮 水注入脱揮 水注入脱揮 脱揮なし 脱揮なし 脱揮なし 20 数本2 (多餐) 耿莎1 武科4 Š.

実施形態例4

本例は加硫EPDMを再生すると共にPP樹脂をブレンドする方法について説明する。

まず、本例にて使用した押出機について説明する。

5 第2図に示すごとく、二軸押出機1は、シリンダ11と該シリンダ11の 途中に設けたサイドフィーダ2とよりなり、該サイドフィーダ2はサブシリ ンダ22とスクリュ25とよりなる。

上記サイドフィーダ2はポンプ19及び脱揮ベント190よりも押出口14側に配置されている。また、上記サイドフィーダ2よりも押出口14側に10 はポンプ20と脱揮ベント200が設けてある。

次に、再生方法の詳細について説明する。

カーボンブラックを50重量%含有する硫黄架橋のEPDMゴム端材を1 0mm角程度に粉砕した。これが本例にかかる架橋ゴム10である。

また、PP樹脂(ポリプロピレン樹脂)のペレットを準備した。

15 二軸押出機1の導入口110に架橋ゴム10を導入した。

シリンダ11の内部は300 \mathbb{C} に加熱されており、導入された架橋ゴム10 がスクリュ15 にて徐々に押出口14 の方向へ押し出され、昇温される。これが予熱工程であり、予熱ゾーン16 で実現される。

なお、スクリュ15の回転数は400rpmとした。また、再生処理能力 20 は5kg/hとした。

シリンダ11内を架橋ゴム10が進行するにつれて、徐々に架橋ゴム10 の温度が上昇する。所定の温度に達した時点で架橋点の分解が始まる。これ が可塑化工程であり、可塑化ゾーン17にて実現される。

可塑化された架橋ゴム10は更に押出口に向かって進行し、剪断力により 25 再生ゴムとなる。これが混練工程であり、混練ゾーン18にて実現される。 そして、上記混練ゾーン18に対しポンプ19から脱揮キャリアーとなる

25

水191が導入される。混練工程において水191は気化して水蒸気192 となり、架橋ゴム10の分解生成物と共に脱揮ベント190から外部に排出 される。

また、上述したプロセスと併行してサイドフィーダ2にPP樹脂21を導 入した。PP樹脂21はシリンダ22内のスクリュ25により、シリンダ1 1の混練ゾーン18の後に導入され、可塑化される。

ここにおいて、架橋ゴム10より生成した再生ゴムとPP樹脂21とがスクリュ15により溶融混練される。この溶融混練が行われるのが符号189にかかるブレンドゾーンである。なお、PP樹脂21添加後(つまりブレンドゾーン189)の温度は230℃に維持されている。

そして、上記ブレンドゾーン189に対しポンプ20から脱揮キャリアーとなる水201が導入される。ブレンドソーン189において水201は気化して水蒸気202となり、各種の分解生成物と共に脱揮ベント200から外部に排出される。

15 そして、最後に押出口14から可塑化してPP樹脂とブレンドされた再生 ゴム/PPブレンド物108が押し出された。

なお、本例の再生方法において、加硫EPDM粉砕物とPP樹脂との導入量は表7にかかる値とした。

また、水の添加量はポンプ19では加硫EPDMに対して5wt%、ポンプ20 プ20では加硫EPDMとPP樹脂とのブレンド物の総量に対して5wt%であり、脱揮は減圧脱揮であり、ゲージ圧力は20torrであった。

上記再生ゴム/PPブレンド物108について,再生工程中及び再生終了後の臭気を評価した。再生ゴム/PPブレンド物の臭気は,脱揮なしの再生方法で得られた再生ゴム/PPブレンド物との比較で記載した。また,工程中の臭気の評価基準は実施形態例3と同じである。

以上の結果を表7に記載した。

同表によれば、本発明にかかる脱揮キャリアーである水を用いて再生を行 なうことにより、大幅に臭気を低減できることが分かった。

5

10

15

女に				•
加硫EPDM (重量部)	PP樹脂 (重量部)	脱揮	工程中の臭気 の官能評価 (総合点)	再生ゴム/ PPプレンド物 の臭気
30	20	水注入脱揮	91	大幅低下
30	0.2	脱海なし	40	бф
80	20	水注入脱揮	16	大幅低下
80	20	脱梅なし	40	GQ

実施形態例5

本例も実施形態例4と同様に加硫EPDMを再生すると共にPP樹脂をブレンドする方法について説明する。

ただし、本例では消臭剤をPP樹脂と共に二軸押出機に導入して再生を行 なった。また、加硫EPDMとPP樹脂との配合比は80重量部/20重量 部とした。

消臭剤の導入の有無とその種類は表8に示すとおりである。また、比較として、脱揮なしの再生方法で再生した場合の臭気についても調べた。

この再生工程及びブレンド工程中での臭気と再生ゴム/PPブレンド物の10 臭気を評価した。

得られた再生ゴム/PPブレンド物の臭気を消臭剤の有無に関して比較した。また、臭気の評価基準は実施形態例3と同じである。

以上の結果を表8に記載した。

同表によれば、水注入脱揮を行い、更に消臭剤を添加することにより、再 15 生工程中での不快臭及び再生品中の不快臭を一層抑制できることが分かった。

(表8)

脱揮方法	消息	臭剤	工程中の臭気	自/气
70CJ4731Z	種類	添加量	工程中の美気	臭気
なし			基準	基準
なし	バニリン	0.5wt%	効果なし	効果なし
なし	リグニン	0.5wt%	効果なし	効果なし
水注入脱揮	-	_	大幅低下	大幅低下
水注入脱揮	バニリン	0.5wt%	不快臭なし	不快臭なし
水注入脱揮	リグニン	0.5wt%	不快臭なし	不快臭なし

実施形態例6

本例は脱揮キャリアーである水を注入する箇所, 脱揮ベントを設ける箇所 を違えて架橋ゴムの再生を行なった。

本例において使用した架橋ゴムは実施形態例1に示した試料1である。

そして、表9に示すごとき状態にポンプと脱揮ベントとを操作した各条件 10 で架橋ゴムの再生を行なった。得られた再生ゴムの臭気を評価した。

同表に示すごとく、条件1 (つまり脱揮キャリアーによる脱揮を行なわない)を基準とした場合、条件2~4は再生ゴムの臭気が低下したことが分かった。中でも、条件4では大幅に低下した。

また、条件5、7は可塑化ゾーンに対し水を注入し、可塑化ゾーンや混練 15 ゾーンに設けたベントで脱揮を行なった。条件5では再生ゴムの臭気は低下 したが、あまり大きな効果が得られなかった。一方、条件7では臭気の低下 が認められた。

また、条件6は予熱ゾーンで水を注入し、脱揮を行なった。しかしながら、 予熱ゾーンではいまだ架橋ゴムが可塑化されておらず、よって分解生成物は 20 発生していない。このため、本発明にかかる脱揮キャリアーによる効果が殆 ど得られないことが分かった。

_	P1	P2	Р3	۸1	V2	V3	臭気
無注入		無注入	無注入	グローズ	クローズ	オーナン	ササ
無注入		無注入	本(0.01wt%)	クローズ	グローズ	減圧脱揮	少し低下
無注入	ارا	無注入	木(0.5wt%)	クローズ	グローズ	クローズ 減圧脱揮	低下
無注入	~	無往入	木(5.0wt%)	クローズ	クローズ	減圧脱揮	大幅低下
無注入	~	水(5.0wt%)	無注入	クローズ	減圧脱揮	クローズ	低下
水(5.0wt%)	vt%)	無注入	無注入	域圧脱揮	クローズ	クローズ	1と同等
無注入	~	术(5.0wt%)	無往入	クローズ	クローズ	域圧脱 揮	大幅低下

実施形態例7

WO 00/74913

本例は実施形態例1の試料3の樹脂架橋ブチルゴムを実施形態例1の方法で再生し、得られた再生ゴムを架橋して再生ゴム成形品を作製し、その性能を評価するものである。

5 得られた再生ゴム30重量部に対し、新品の未架橋のブチルゴム70重量 部を混合する。このようなゴム成分100重量部に対し、硫黄を2.0重量 部、酸化亜鉛5.0重量部、TMTDを1.0重量部、MBTを0.5重量 部添加した。

また、再生ゴムは、脱揮なし、水注入脱揮にて得られたものをそれぞれ使 10 用した。

そして、再生ゴムの状態でのムーニー粘度及びキュラストメーターによる加硫特性をJIS K-6300の記載に準じて測定し、表10に記載した。また、再生ゴム成形品は、JIS K-6301に準じて、引張破断強さと引張破断伸びを測定し、表10に記載した。

15 また、不純物量を、実施形態例2と同様にガスクロマトー質量分析方法で 測定し、表10に記載した。

同表によれば、脱揮なしではキュラストメーターのT10の時間が短いことからスコーチが発生したことが分かった。更に、スコーチが発生することから保存安定性に問題があり、大物の成形が困難であることが分かった。

20 また、水注入脱揮を行なった場合は、スコーチが発生せず、保存安定性に 優れ、大物の成形性に優れることが分かった。

また、同表における不純物量より、水注入脱揮の場合、脱揮なしのものに 比べて総面積を1/2以下とすることで、加硫特性に悪影響を及ぼす各種の 分解生成物が減少し、スコーチ対策もできることがわかった。

(表10)

(3210)					
	ムーニー粘度 (ML1+4, 100℃)	キュラスト; T10/T90 (分)	引張 破断強さ (MPa)	引張 破断伸び (%)	不純物量 (*)
脱揮なし	60	0.8/43.5 (160°C)	7.3	320	158/180.3
水注入脱揮	60	3.5/35.3 (160℃)	9.2	470	123/83.7

(*)ピーク数/総面積(GC-MS分析)

実施形態例8

本例は実施形態例1で使用した押出機の注入脱揮箇所を0箇所または2箇 10 所(可塑化ゾーン及び混練ゾーンに各1箇所)とし、それ以外の条件は実施 形態例1と同一条件で試料1を処理してソリッドEPDMの再生材を作製した。それぞれの再生材を100℃、5分間加熱し、発生したガスをガスクロマトー質量分析機器を用いて分析した。この評価結果を図4、図5及び表11に示した。図4は、注入脱揮箇所が0箇所の場合、図5は、注入脱揮箇所 が2箇所の場合を示す。

図4,図5において,横軸は検出時間(分)で縦軸は信号強度である。表 11において,ピーク数とは検出成分の発生数で,検出ピークの総面積とは 検出ガス量を示す値である。

同図及び同表から、水注入脱揮により臭気成分等の分解生成物を大幅に低 20 減できることが分かった。

(表11)

脱揮箇所	ピーク数	検出ピークの総面積
0(脱揮なし)	24	197.4
2	7	35.0

実施形態例9

本例は、実施形態例1で使用した押出機の注入脱揮箇所を0箇所から3箇所とした。詳しくは、可塑化ゾーンについては1箇所、混練ゾーンについては2箇所とし、動作・不動作の切替により適宜数の変更を行った。それ以外の条件は実施形態例1と同一条件で試料4を処理して大型タイヤ廃材の再生材を作製した。

それぞれの再生材を130°C, 30分加熱し, 発生したガスをガスクロマトー質量分析機器を用いて分析した。この評価結果を図6に示した。図6において, 再生原料(大型タイヤ廃材)の分析結果を標準臭気レベルとして示した。図6において, 横軸は脱臭回数(動作させた注入脱揮箇所の数)で, 縦軸は0回脱臭の検出量を100としたときの相対値である。

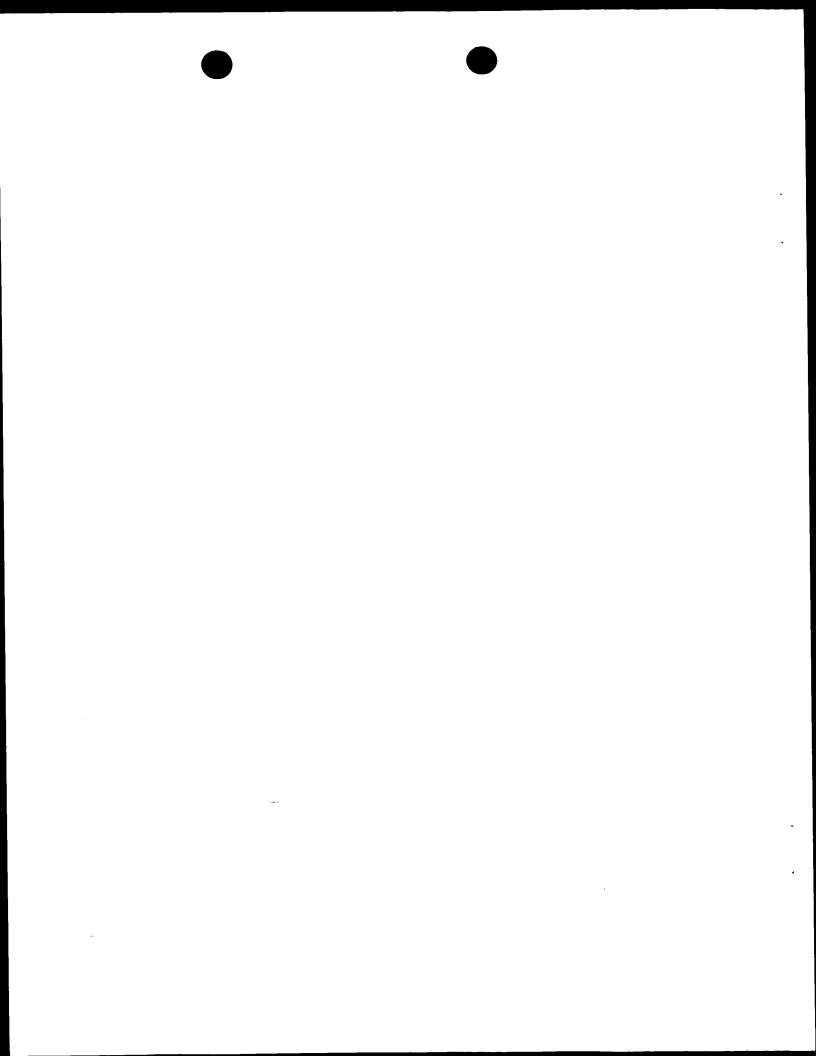
同図から、水注入脱揮により臭気成分などの分解生成物を大幅に低減でき、 その臭気レベルは原料レベル以下であることがわかった。

15

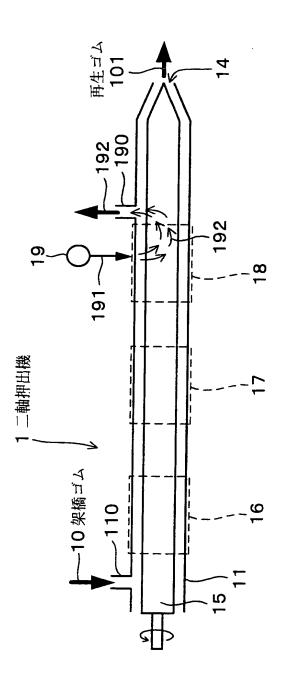
10

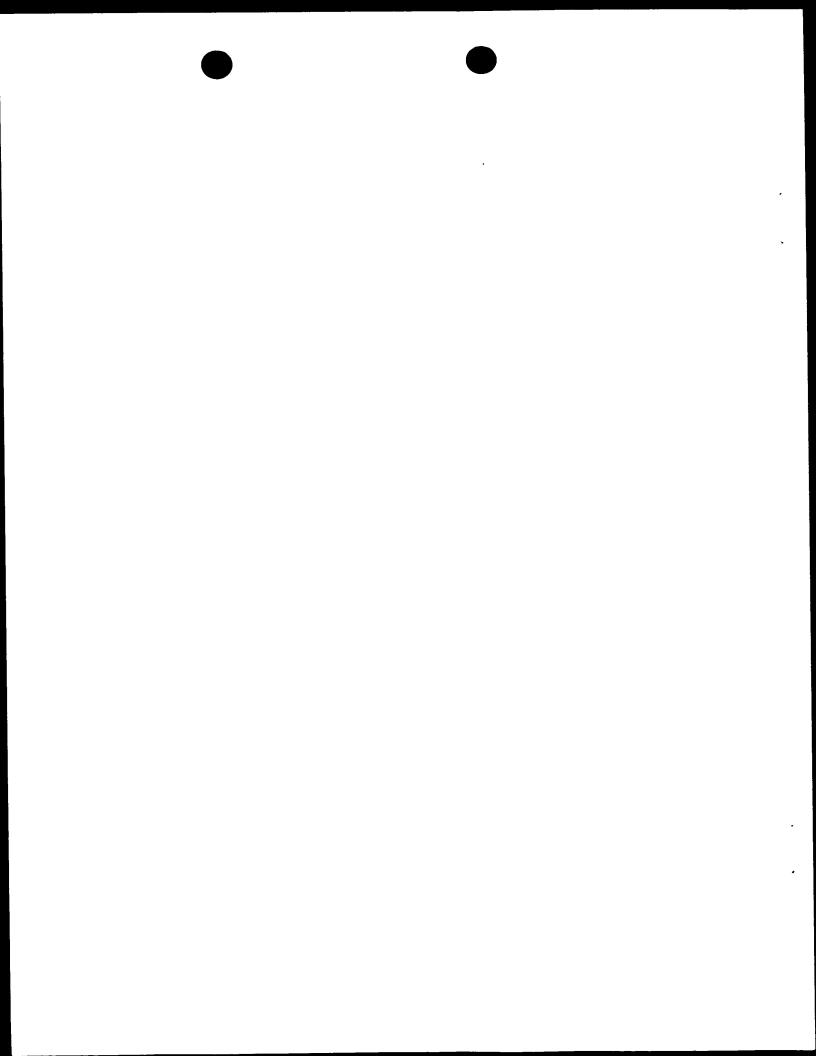
請求の範囲

- 1. 架橋ゴムに剪断力を加えて再生する再生工程または/及び以後の工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去することを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
- 2. 請求の範囲1において、上記架橋ゴムは樹脂架橋ブチルゴムであることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
- 3. 請求の範囲1において、上記脱揮キャリアーは、不活性ガス、水、アルコールより選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする架橋ゴムの再10 生方法。
 - 4. 請求の範囲1において、上記再生工程は、100~520℃で行うことを特徴とする架橋ゴムの再生方法。
 - 5. 架橋ゴムに剪断力を加えて再生する再生工程または/及び以後の工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにお
- 15 ける分解生成物を除去することにより、再生ゴムを得、該再生ゴムを再架橋 する、または該再生ゴムを熱可塑性樹脂と溶融ブレンドすることにより作製 されたことを特徴とする再生ゴム成形品。
 - 6. 請求の範囲5において、上記架橋ゴムは樹脂架橋ブチルゴムであることを特徴とする再生ゴム成形品。
- 20 7. 請求の範囲5において、上記再生ゴムの分解生成物量は、脱揮キャリアー導入前の1/2以下にしてあることを特徴とする再生ゴム成形品。



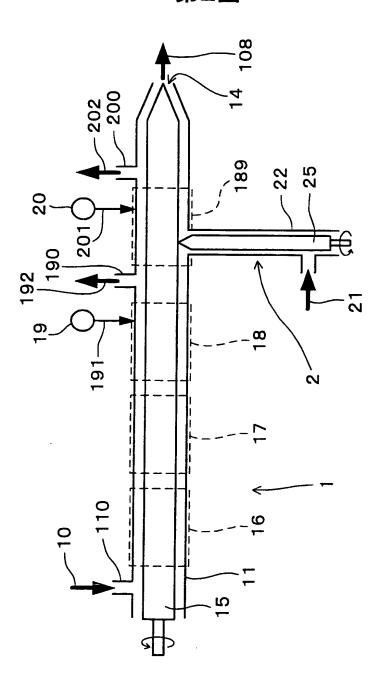
第1図

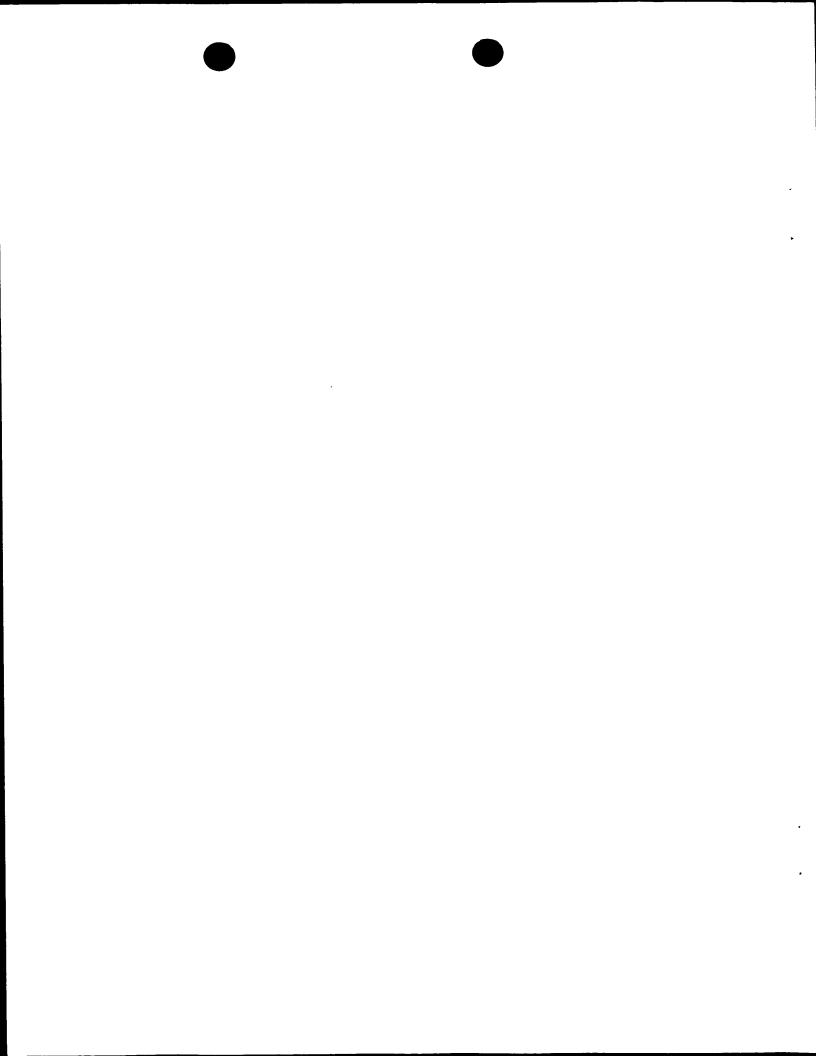




2/6

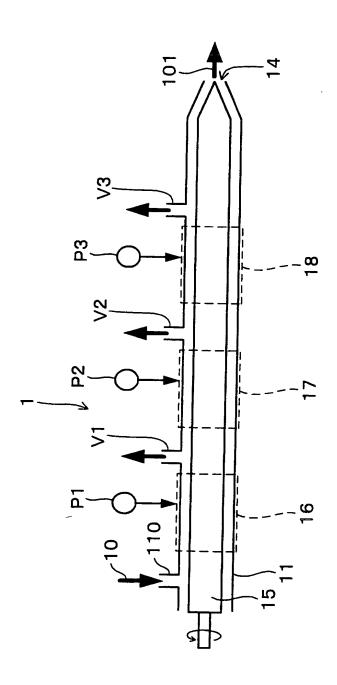
第2図

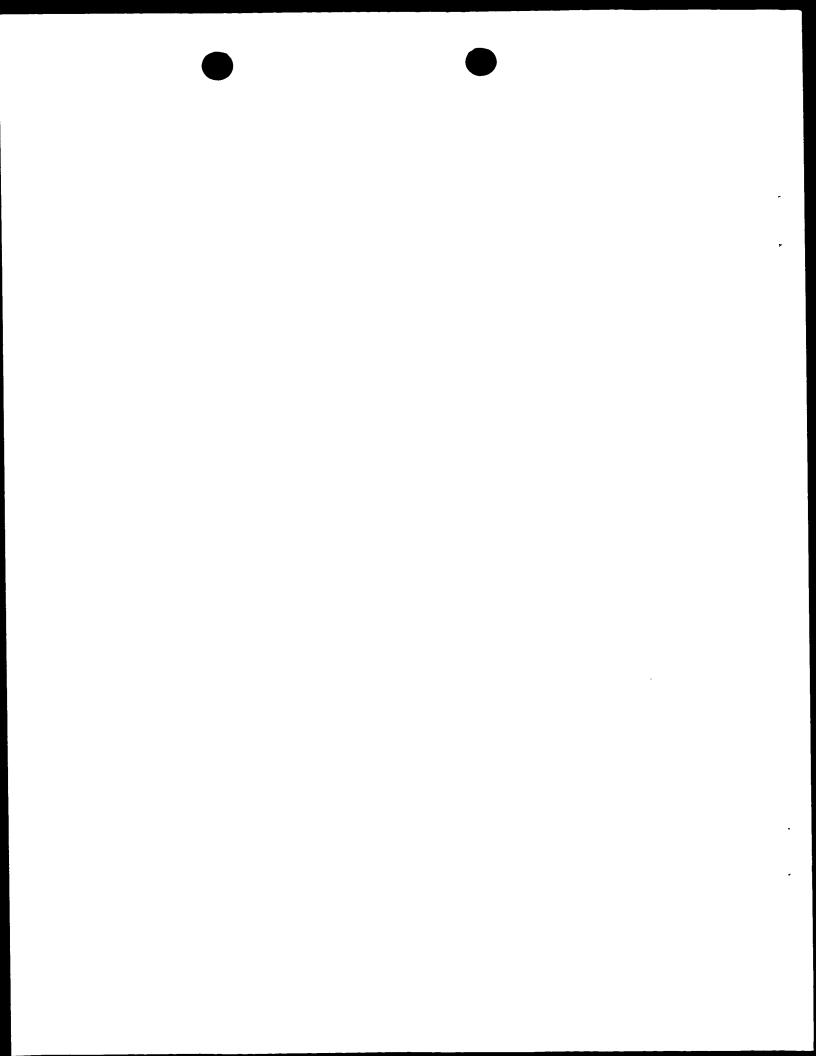




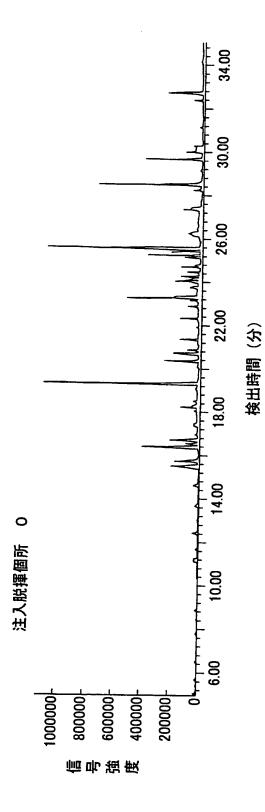
3/6

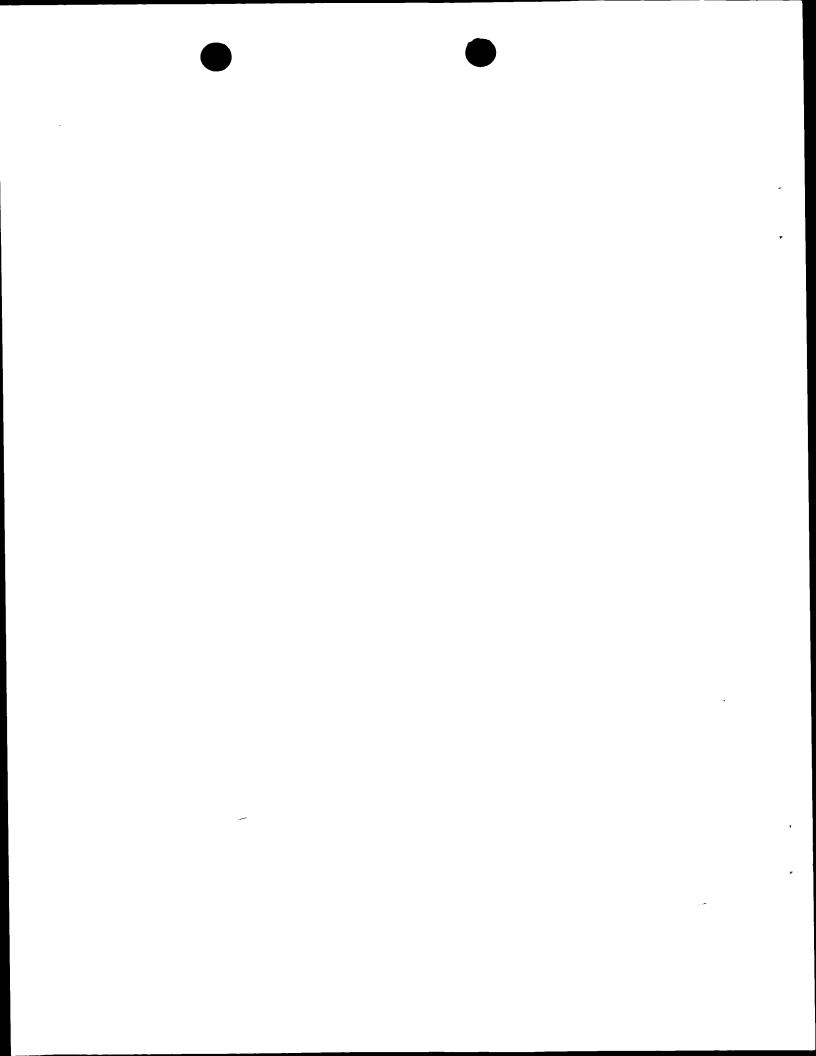
第3図



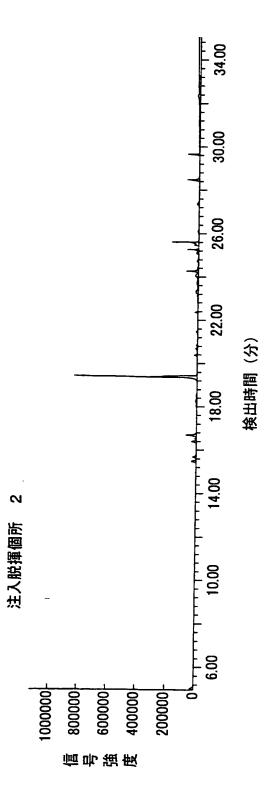


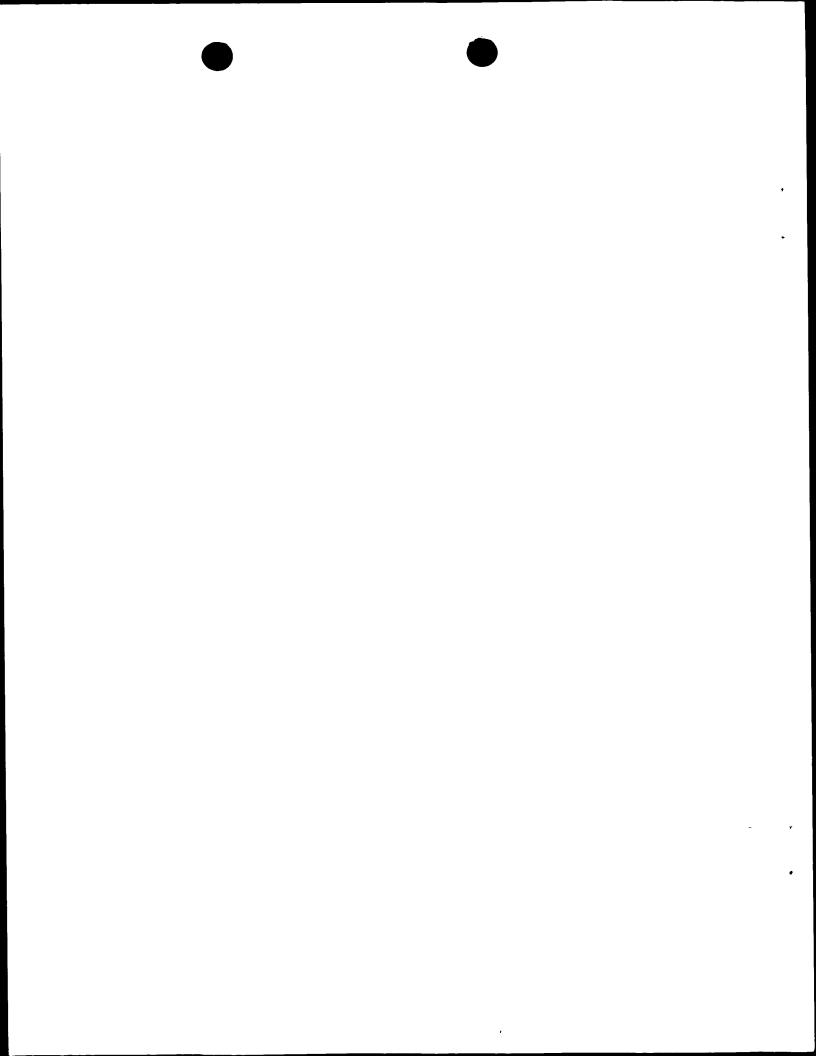
第4図





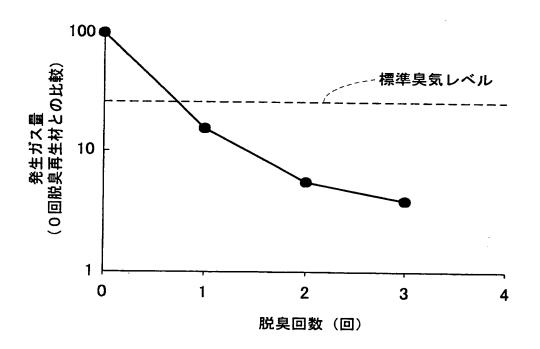


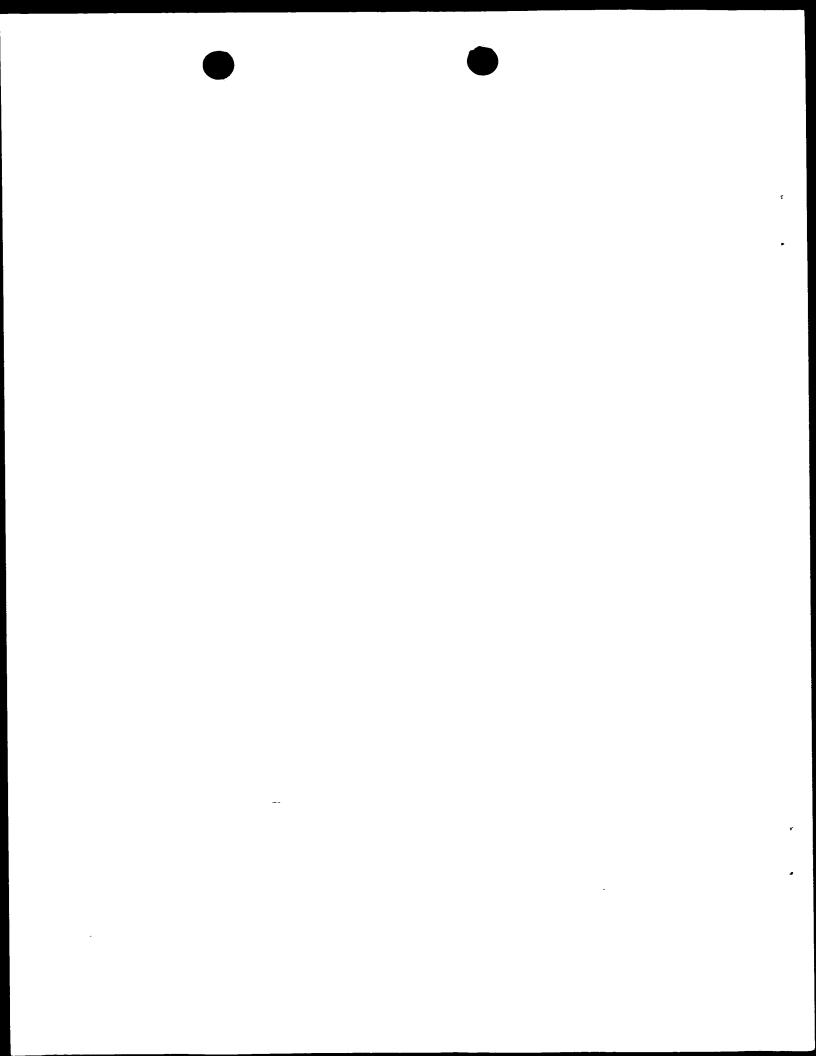




6/6

第6図





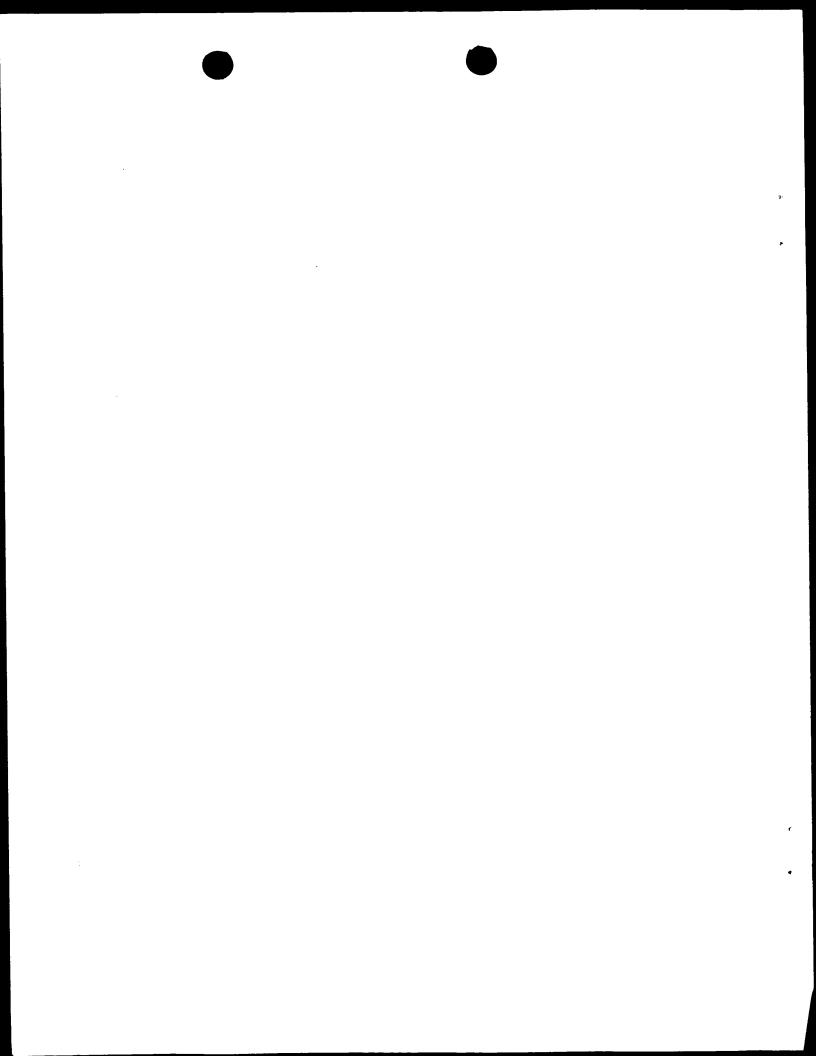
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational applicatio

International application No.

PCT/JP00/03712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B29B17/00, C08J11/10						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEARCHED						
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B29B17/00, C08J11/10						
Jits Koka	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1992-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG)						
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
X	JP, 10-287765, A (Yamabishi In 27 October, 1998 (27.10.98), Claims 1, 3, 4; Par. No. [0008		1-3,5-7			
A	JP, 11-140222, A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claim 1 ; Par. No. [0013] (Family: none)		1-7			
A	JP, 7-227846, A (Micro Denshi K.K.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0022], [0023] (Family: none)		1-7			
A	JP, 5-133514, A (Micro Denshi K.K.), 28 May, 1993 (28.05.93), Claims 1, 2; Par. Nos. [0025], [0026], [0027] (Family: none)		1-7			
А	JP, 10-310662, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 24 November, 1998 (24.11.98), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0013] (Family: none)		1-7			
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 27 June, 2000 (27.06.00)		Date of mailing of the international search report 11 July, 2000 (11.07.00)				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				
		-				



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03712

4 500 500 -			
A. 発明の	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
,	017 000045 (00 000045)		
1	nt. Cl' B29B17/00, C08J11/10		
D 調本な	ケーキ 八郎		
	行った分野		
刺車を打つた	最小限資料(国際特許分類(IPC))		
,	- C17 DOOD # (00 C00 *		
1	nt. Cl' B29B17/00, C08J11/10		
		•	
畳小個姿料に	めの姿料で調本さん。 とり取り カント・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		
双小队员行队	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 本国実用新案公報 1992-1996年		
	本国公開実用新案公報 1971-2000年 本国登録実用新案公報 1994-2000年		
	A CONTRACTOR AND		
	本国美用新案登録公報 1996-2000年 		
国際調査で使	用した電子データベース(データベースの名称	調査に使用した田部)	
		、神里に反用した用品	
W	PI (DIALOG)		
O 883+ 1-	1 == 1	·	
C. 関連する 引用文献の	ると認められる文献		
カテゴリー*	318-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4-4		関連する
	引用文献名 及び一部の箇所が関連する		請求の範囲の番号
X	JP, 10-287765, A(山菱工業株式会社)27.10月.1998(27.10.98)	1-3, 5-7
	段落番号【請求項1】,【請求項3】	【請求項 / 】 【0008】	1 0, 0 1
	(ファミリーなし)	,【明小·吴生】,【0000】	
Α	TD 11 140000 A /# m A - A Let - B A Let		
A	JP, 11-140222, A (豊田合成株式会社))25.05月.1999(25.05.99)	1-7
	段落番号【請求項1】,【0013】(プ	7ァミリーなし)	
Α	JP,7-227846,A(ミクロ電子株式会社	t) 29 08日 1995(29 08 95)	1-7
	段落番号【請求項1】,【0001】,【	00221 /00221	1-1
	(ファミリーなし)	0022], [0023]	
	(2) (3) - (4)		
T			
図 C欄の続き	にも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別:	紙を参照。
* 3187##A	_ = _#\J		
* 引用文献の		の日の後に公表された文献	
「A」がに関題	草のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表さ	いた文献であって
_		て出願と矛盾するものではなく、	発明の原理又は理
リ络にか	日前の出願または特許であるが、国際出願日 シ素されたもの。	論の理解のために引用するもの	
以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと			4該文献のみで発明
日共しく	は他の特別な理由を確立するために引用する	の新規性又は進歩性がないと考え	こられるもの
かい (祖文	国由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当	6該文献と他の1以
「〇」口頭によ		上の文献との、当業者にとって自	
「P」国際出願	日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性がないと考えられる	5 5 0
	一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了	した日	国際調査報告の発送日	
	27, 06, 00	11.07.(20
		11.()/(
国際調査機関の	名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	10 0700
日本国特許庁 (ISA/JP)			4D 8720
郵便番号100-8915		山田 泰之 印	
東京都	千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 6420
			· **** • • • • • • • • • • • • • • • • •

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03712

l					
C (続き).	関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号			
A	JP,5-133514,A (ミクロ電子株式会社) 28.05月.1993(28.05.93) 段落番号【請求項1】,【請求項2】,【0025】,【0026】,【0027】 (ファミリーなし)	1-7			
A	JP, 10-310662, A (株式会社豊田中央研究所) 24.11月.1998 (24.11.98) 段落番号【請求項1】,【0012】,【0013】 (ファミリーなし)	1-7			